

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES  PATENTAMT

PATENTSCHRIFT 1 075 593

DBP 1 075 593

KL. 12o 19/03

INTERNATIONALE KL.

C 07 c; B 01 j

ANMELDETAG: 22. DEZEMBER 1955

BEKANNTMACHUNG
DER ANMELDUNG
UND AUSGABE DER
AUSLEGESCHRIFT: 18. FEBRUAR 1960

AUSGABE DER
PATENTSCHRIFT: 11. AUGUST 1960

STIMMT ÜBEREIN MIT AUSLEGESCHRIFT
1 075 593 (C 18649 IV b / 12 o)

1

Die vorliegende Erfindung betrifft verbesserte Katalysatoren für die Synthese von Alkinolen und Alkindiolen durch Umsetzung von Aldehyden oder Ketonen mit einem Acetylenkohlenwasserstoff.

Im Hauptpatent 1 013 279 ist ein Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren für die Synthese von Alkinolen aus einer Carbonylverbindung und einem Acetylenkohlenwasserstoff durch Niederschlagen von Kupferoxyd und gegebenenfalls Wismutoxyd oder einem anderen die Cuprenbildung verzögernden Oxyd auf einen kieselsäurehaltigen Träger beansprucht, das dadurch gekennzeichnet ist, daß der so imprägnierte kieselsäurehaltige Träger so lange auf eine Temperatur von 400 bis 800° C erhitzt wird, bis in der Oberflächenschicht Kupfer- und gegebenenfalls Wismutsilicate gebildet werden und der so behandelte Katalysator bei Zimmertemperatur mit Acetylen kein rotes Kupferacetylenid bildet.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist eine weitere Ausbildung des Verfahrens des Hauptpatents und ist dadurch gekennzeichnet, daß ein kieselsäurehaltiger Träger verwendet wird, der dadurch hergestellt worden ist, daß ein Gemisch aus Kaolin und einem wasserlöslichen, synthetischen, organischen, polymeren Bindemittel zu Formkörpern verarbeitet wird, diese Formkörper zwecks Ausbrennens des Bindemittels und zwecks Umwandlung des Kaolins zu Montmorillonit an der Luft auf etwa 800 bis 850° C und dann zwecks Gewinnung eines mullitartigen kieselsäurehaltigen Trägers auf etwa 1000 bis 1200° C erhitzt werden.

Die unter Verwendung des vorstehend erwähnten Kaolin-Trägers erhaltenen Katalysatoren haben, wenn sie bei der wie oben beschriebenen Herstellung von Alkinolen und Alkindiolen benutzt werden, eine wesentlich größere Lebensdauer und erhöhte mechanische Festigkeit, und sie ermöglichen auch die Erzielung guter Ausbeuten an den gewünschten Produkten bei geringster Cuprenbildung.

Als wasserlösliche, synthetische, organische, polymere Bindemittel, die bei der Herstellung des genannten verbesserten Kaolin-Trägers benutzt werden können, können Polyacrylsäure, Alginsäure (Polymannitronsäure), Pektinsäure (Polygallakturonsäure) und insbesondere Polyvinylmethylether und Methylcellulose sowie deren wasserlösliche Salze und deren Gemische erwähnt werden. Diese Bindemittel sind den Bindemitteln, wie Glucose, Rohrzucker, Sirup, Melasse, Gelatine, Stärke, die gewöhnlich bei der Herstellung von Katalysatoren benutzt werden, überlegen, da sie leichter ausgebrannt werden können und Träger mit höherer Porosität ergeben. Die Menge des mit dem Kaolin zu mischenden Bindemittels soll so groß sein, daß eine Masse erhalten wird, die, gegebenenfalls nach

**Verfahren zur Herstellung
von Katalysatoren für die Synthese
von Alkinolen und Alkindiolen**

Zusatz zum Patent 1 013 279

Das Hauptpatent hat angefangen am 29. Oktober 1953

Patentiert für:

**General Aniline & Film Corporation,
New York, N. Y. (V. St. A.)**

Beanspruchte Priorität:

V. St. v. Amerika vom 30. Dezember 1954

Otto Friedrich Hecht, Easton, Pa. (V. St. A.),
ist als Erfinder genannt worden

2

einer Vortrocknung, in irgendeiner Weise, wie durch Stampfen, Spritzen oder Drücken, verformt werden kann. Vorzugsweise soll die Masse, wenn sie verformt wird, eine kittartige Konsistenz besitzen.

Während des Ausbrennens bei Temperaturen von etwa 800 bis 850° C verascht das synthetische organische Bindemittel und brennt aus, so daß in dem keramischen Material feine Poren zurückbleiben und dieses dann eine große aktive Oberfläche besitzt. In diesem Zeitpunkt des Verfahrens besteht der hergestellte Formkörper in der Hauptsache aus Montmorillonit. Durch das weitere Erhitzen, Rösten und Ausbrennen bei Temperaturen von 1000 bis 1200° C wird, obgleich die Porosität und somit auch das Ausmaß der aktiven Oberfläche des Trägers verringert wird, ein Produkt erhalten, das eine hohe mechanische Festigkeit besitzt und gegen Abrieb sehr widerstandsfähig ist.

Der erhaltene mullitartige Träger wird dann bei dem Verfahren zur Herstellung der oben beschriebenen Katalysatoren als kieselsäurehaltiger Träger benutzt, und dieses Verfahren besteht ganz allgemein darin, daß der Träger mit den Kupfer- (und Wismut-) Verbindungen imprägniert und so lange auf 400 bis 800° C erhitzt wird, bis die gewünschte topochemi-

sche Reaktion erhalten wird, durch welche in der Oberflächenschicht die Bildung von Kupfer- (und Wismut-) Silicaten bewirkt wird.

Die Erfindung wird durch das nachstehende Beispiel näher beschrieben. Die Teile sind Gewichtsteile.

Beispiel

1000 Teile Kaolin [$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] wurden mit 500 Teilen einer 30%igen wäßrigen Lösung eines Polyvinylmethyläthers (spez. Viskosität: 0,54 in 1%iger Benzollösung bei 25° C) zu einer kittartigen Konsistenz vermischt. Dieses Gemisch wurde dann durch eine Presse mit Löchern von etwa 4 mm Durchmesser gedrückt und die erhaltenen Stränge zu Formstücken von etwa 5 bis 6 mm Länge zerschnitten.

Die so hergestellten Formkörper wurden dann zum Entfernen des Wassers in einem Ofen bei 80 bis 90° C getrocknet und dann 5 Stunden bei 800 bis 850° C geröstet, wodurch das Kaolin in Gegenwart von Luft über die Metakaolinstufe [$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$] in Montmorillonit [$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$] umgewandelt und der Polyvinylmethyläther völlig ausgebrannt wurde. Dieser Montmorillonit wurde nun 1 Stunde in einem elektrischen Ofen bei 1080° C geröstet, wodurch ein »Semi-Mullit«-Zustand erhalten wird. (Nach der Röntgenaufnahme besteht dieses Produkt, was seine Struktur anbetrifft, bereits aus Mullit [$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$], die mechanische Festigkeit liegt jedoch noch zwischen Montmorillonit und Mullit.)

Nachdem dieses Produkt langsam auf Zimmertemperatur abgekühlt worden war, wurden 1000 Teile dieses keramischen Produktes mit einer Lösung aus 387 Teilen Kupfernitrat-Trihydrat und 180 Teilen Wismutnitrat-Pentahydrat, die in einem Gemisch aus 334 Teilen Salpetersäure (70%ig) und 250 Teilen Wasser gelöst waren, imprägniert.

Dieses Produkt wurde nun durch Verdampfen des Wassers und der Säure langsam getrocknet, indem es 42 Stunden auf 80° C erhitzt, und dann 36 Stunden auf 500° C erhitzt und geröstet.

Es wurden schließlich 1215 Teile Katalysator erhalten, der nach der Reduktion (durch 30minütiges Benetzen mit 12%iger neutralisierter Formaldehydlösung) und Generierung mit Acetylen bei der Alkynolsynthese gemäß Hauptpatent benutzt wurde. Dieser verbesserte Katalysator besitzt bei der genannten Synthese eine wesentlich höhere mechanische Festigkeit und eine längere Wirksamkeit als der nach Hauptpatent verwendete Katalysator.

Ferner kann, obgleich der in dem obigen Beispiel verwendete Kupfer-Wismut-Katalysator als bevorzugter Katalysator benutzt wird, das Verfahren auch durchgeführt werden, wenn der auf einem kiesel-säurehaltigen Träger abgeschiedene Kupferkatalysator der USA.-Patentschrift 2 232 867 benutzt wird und wenn diese Katalysatoren erfindungsgemäß, wie beschrieben, so lange Zeit auf 400 bis 800° C erhitzt werden, daß Kupfersilicat auf der Oberflächenschicht gebildet wird und der so behandelte Katalysator kein rotes Kupfer-

acetylid mehr bildet, wenn er mit Acetylen bei Zimmertemperatur behandelt wird. Die so erhaltenen wärmebehandelten Katalysatoren sind sonst gleichen Kupferkatalysatoren wesentlich überlegen, die nicht in der genannten Weise wärmebehandelt worden sind.

Wie in der USA.-Patentschrift 2 300 969 angegeben, können mit dem Kupfer auf dem Träger an Stelle von oder zusammen mit Wismut auch andere Stoffe, welche die Bildung von Cupren verhindern, benutzt werden, und wird ein derartiger Katalysator, wie vorstehend beschrieben, einer Wärmebehandlung unterworfen, derart, daß Kupfersilicat in der Oberflächenschicht erzeugt und kein rotes Kupferacetylid mehr gebildet wird, wenn der Katalysator mit Acetylen bei Zimmertemperaturen behandelt wird, so wird ein Produkt erhalten, das als Katalysator für die vorliegende Reaktion demselben Katalysator wesentlich überlegen ist, der einer derartigen Wärmebehandlung nicht unterworfen worden ist. Beim Arbeiten mit dem oben beschriebenen bevorzugten Kupfer-Wismut-Katalysator hat sich gezeigt, daß die im Katalysator benutzten relativen Teilmengen des Kupfers und Wismuts nicht sehr entscheidend sind. Es wurden Wismutmengen von 25 bis 100% der Kupfermenge im Katalysator benutzt, und diese haben sich als befriedigend erwiesen. Mit zunehmender Wismutmenge wird bei Verwendung des Katalysators die Cuprenbildung etwas verlangsamt. Mit einer derartigen Verlangsamung der Cuprenbildung geht jedoch auch eine geringe Abnahme in der Umwandlung einher, und es ist daher vorzuziehen, Katalysatoren zu verwenden, die einen möglichst geringen Wismutgehalt besitzen.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren für die Synthese von Alkinolen aus einer Carbo-nylverbindung und einem Acetylenkohlenwasserstoff durch Erhitzen eines mit Kupferoxyd und gegebenenfalls Wismutoxyd imprägnierten kiesel-säurehaltigen Trägers auf 400 bis 800° C bis zur Bildung von Kupfer- und gegebenenfalls Wismut-silicaten in der Oberflächenschicht und bis der so behandelte Katalysator bei Zimmertemperatur mit Acetylen kein rotes Kupferacetylenid bildet, gemäß Hauptpatent 1 013 279, dadurch gekennzeichnet, daß ein kiesel-säurehaltiger Träger verwendet wird, der dadurch hergestellt worden ist, daß ein Gemisch aus Kaolin und einem wasserlöslichen, syn-thetischen, organischen, polymeren Bindemittel zu Formkörpern verarbeitet wird, diese Formkörper zwecks Ausbrennens des Bindemittels und zwecks Umwandlung des Kaolins zu Montmorillonit an der Luft auf etwa 800 bis 850° C und zwecks Ge-winnung eines mullitartigen kiesel-säurehaltigen Trägers auf etwa 1000 bis 1200° C erhitzt werden.

In Betracht gezogene Druckschriften:
USA.-Patentschrift Nr. 2 300 969.